

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111081

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

---

(51)Int.Cl.

C08L 27/18

C08K 3/24

C08K 5/09

C08L 29/10

---

(21)Application number : 07-336103

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : SAITO SATOSHI  
KUMIYA FUTOSHI  
TATSU HARUMI

---

(30)Priority

Priority number : 07 99655  
07227017

Priority date : 31.03.1995  
11.08.1995

Priority country : JP  
JP

---

(54) FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer composition capable of carrying out curing of a fluorine-containing elastomer having a cyano group as a crosslinkable group by using a more inexpensive organic acid or inorganic acid ammonium salt than a bis (diaminophenyl) compound or a bis(aminophenol) compound and producing a transparent cured product having necessary cured physical properties and excellent in heat resistance and solvent resistance when carbon black, etc., is not blended in curing.

SOLUTION: The composition is obtained by blending a terpolymer of tetrafluoroethylene, perfluoro(lower alkylvinyl ether) or perfluoro(lower alkoxy- lower-alkylvinyl ether) and a cyano group-containing (perfluorovinyl ether) with an organic ammonium salt or an inorganic ammonium salt as a curing agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111081

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	K J J		C 0 8 L 27/18	K J J
C 0 8 K 3/24	K J F		C 0 8 K 3/24	K J F
5/09			5/09	
C 0 8 L 29/10	L G Z		C 0 8 L 29/10	L G Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-336103	(71) 出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	斉藤 智 茨城県北茨城市中郷町日棚2028-39
(31) 優先権主張番号	特願平7-99655	(72) 発明者	組谷 太 茨城県日立市相田町3-17-8-104
(32) 優先日	平7(1995)3月31日	(72) 発明者	達 春美 茨城県日立市弁天町3-8-4
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫
(31) 優先権主張番号	特願平7-227017		
(32) 優先日	平7(1995)8月11日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物。

【効果】 ビス(ジアミノフェニル)化合物やビス(アミノフェノール)化合物などより廉価な有機酸または無機酸のアンモニウム塩を用いて、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの硬化を行うことができる。また、硬化に際して、カーボンブラック等を配合しない場合には、必要な加硫物性を有する透明な加硫物を得ることができる。また、得られた加硫物は、耐熱性および耐溶剤性の点ですぐれている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

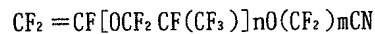
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの架橋性組成物に関する。

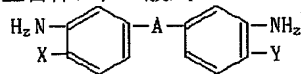
## 【0002】

【従来の技術】特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



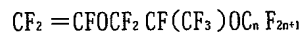
$n:1\sim2, m:1\sim4$

で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式

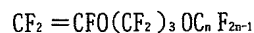


(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 $\text{SO}_2$ 基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を架橋剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。しかしながら、このようなビス(ジアミノフェニル)化合物またはビス(アミノフェノール)化合物は高価であって、工業的使用上の難点となっている。

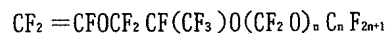
【0003】また、特開昭55-98212号公報には、このようなシアノ基含有含フッ素エラストマーの硬化剤とし \*



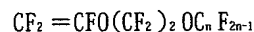
( $n:1\sim5$ )



( $n:1\sim5$ )



( $n:1\sim5, m:1\sim3$ )



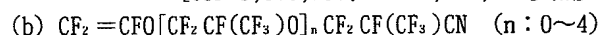
( $n:1\sim5$ )

これらの中で、特に $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基が $\text{CF}_3$ 基であるものが好んで用いられる。

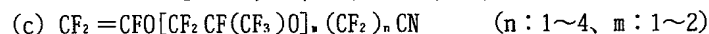
【0008】更に、3元共重合体中の架橋性基を形成す※



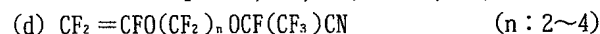
[USP 3,546,186、USP 3,114,778参照]



[USP 3,852,326、USP 3,933,767参照]



[USP 4,138,426、USP 4,281,092参照]



\* て、テトラフェニル錫を用いることが記載されているが、このものは有毒性であってその使用は好ましくない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの硬化剤として、ビス(ジアミノフェニル)化合物やビス(アミノフェノール)化合物などより廉価な化合物を用いた含フッ素エラストマー組成物であって、耐溶剤性にすぐれた加硫物を与え得るものを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレン50~75モル%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)49.8~25モル%に、0.2~5モル%のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合せしめたものが用いられる。

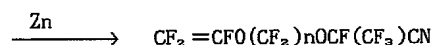
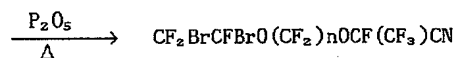
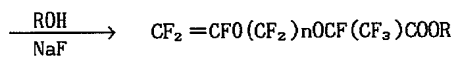
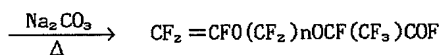
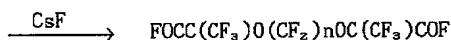
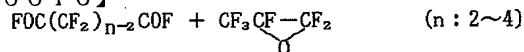
【0007】パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)としては、一般にはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)が用いられる。また、パーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)としては、例えば次のようなものが用いられ、

※ るシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)としては、例えば次のような化合物が用いられる。

[特願平6-295548号参照]

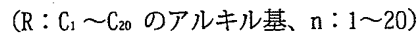
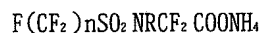
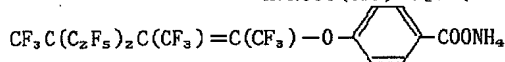
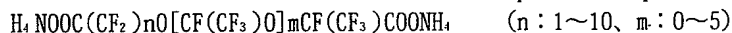
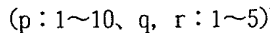
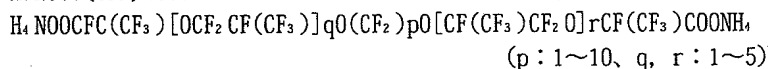
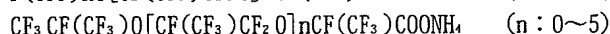
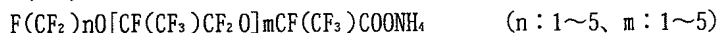
【0009】上記シアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)化合物(d)は、例えば以下に記載されるような反応経路によって合成することができる。

【0010】

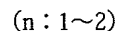
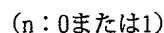
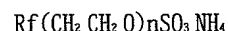
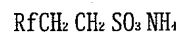
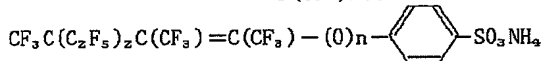
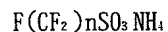


【0011】上記一連の反応経路に示されるように、シウ酸ジフロライド、パーフルオロマロン酸ジフロライドまたはパーフルオロコハク酸ジフロライドに、フッ化セシウム触媒の存在下にヘキサフルオロプロピレンオキ\*

(1)ポリフルオロカルボン酸アンモニウム塩



【0014】(2)ポリフルオロスルホン酸アンモニウム塩



【0015】(3)ポリフルオロアルキル基含有リン酸、ホスホン酸またはスルホン酸のアンモニウム塩

\* サイドを2当量付加させ、その付加反応物を炭酸ナトリウムの存在下で熱分解してモノビニル体とし、次いでフッ化ナトリウム等のHF捕捉剤の存在下でメタノール等のアルコールを反応させてエステル化し、その二重結合部分に臭素を付加させて保護した後アンモニアと反応させてアミド化し、更に五酸化リンの存在下で加熱脱水してシアノ化し、最後に脱臭素反応させることにより、目的とするシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)化合物(d)を得ることができる。

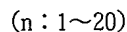
10

【0012】かかる3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損わない程度(約20モル%以下)のフッ素化オレフィンや各種ビニル化合物などを共重合させることもできる。フッ素化オレフィンとしては、例えばフッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン等が用いられ、またビニル化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロスチレン等が用いられる。

20

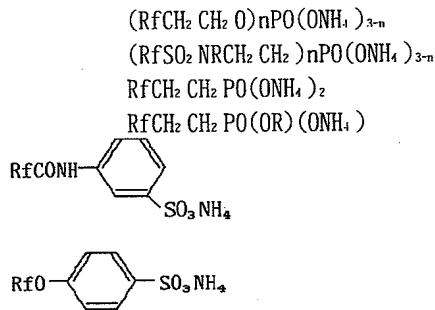
【0013】硬化剤としては、次のようなものが用いられる。

40※ (Rf:  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  のパーフルオロアルキル基であり、分子中にエーテル結合を含んでもよい)



50 (Rf:  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  のパーフルオロアルキル基であり、分子中にエーテル結合を含んでもよい、R: 低級アルキル

基)

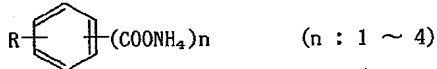


【0016】(4)カルボン酸またはスルホン酸のアンモニウム塩

(R: 水素原子・C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> のアルキル基またはアルキレン基)

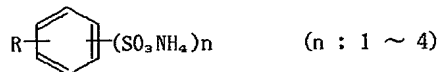
RCOONH<sub>4</sub>

H<sub>4</sub>NOOCR'COONH<sub>4</sub>



RSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>

H<sub>4</sub>NSO<sub>3</sub>RSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>



ROSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>

【0017】(5)リン酸またはホスホン酸のアンモニウム塩

(R, R': C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> のアルキル基)

ROPO(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

RPO(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

RR'PO(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

ROP(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

(RO)(R'O)P(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

【0018】(6)無機酸アンモニウム塩

硫酸アンモニウム

炭酸アンモニウム

硝酸アンモニウム

リン酸アンモニウム

これらの各アンモニウム塩の内、含フッ素エラストマーに対する分散性や加硫物性などを考慮すると、有機酸アンモニウム塩、特にポリフルオロカルボン酸アンモニウム塩を用いることが好ましい。

【0019】3元共重合体に配合されるこれらの有機酸アンモニウム塩硬化剤または無機酸アンモニウム塩硬化剤は、3元共重合体100重量部当たり約0.2~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。

【0020】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等

(n: 1~2)

(n: 1~2)

10 の無機充填材、酸化鉛(PbO)、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の2価金属の酸化物または水酸化物、ステアリン酸塩、ハイドロタルサイト等の受酸剤、各種顔料、加工助剤、可塑剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ニーダ、バンバリーミキサなどを用いて、約30~100℃で混練することによって行われる。組成物の硬化は、圧縮成形機などにより約150~220℃で約5~60分間加熱することにより行われ、二次加硫は空气中または窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約200~300℃で約10~50時間行われる。

【0021】

20 【発明の効果】ビス(ジアミノフェニル)化合物やビス(アミノフェノール)化合物などより廉価な有機酸または無機酸のアンモニウム塩を用いて、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの硬化を行うことができ、得られた加硫物は、耐熱性および耐溶剤性の点ですぐれている。また、硬化に際して、カーボンブラック等を配合しない場合には、必要な加硫物性を有する透明な加硫物を得ることができる。更に、二次加硫時に揮散または分解し易いアンモニウム塩を使用すると、発生ガスまたは溶剤抽出成分の非常に少ない加硫物を得ることができるので、医療用途、食品産業用途、半導体産業用途などへの有効な応用が期待される。

30 【0022】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0023】実施例1~2

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-パーフルオロ(5-シアノペンチルビニルエーテル) [モル比68.8:30.0:1.2] 3元共重合体(3元共重合体A)100重量部に、パーフルオロオクタン酸アンモニウムCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COONH<sub>4</sub>を1重量部(実施例1)または2重量部(実施例2)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で次のような条件下で二次加硫を行った。

実施例1

実施例2

90℃で4時間

90℃で4時間

204℃迄6時間かけて上昇

204℃迄6時間かけて上昇

204℃で18時間

204℃で18時間

270℃迄6時間かけて上昇

288℃迄6時間かけて上昇

270℃で18時間

288℃で18時間

【0024】二次加硫後の成形品の外観は、実施例1のものはわずかに灰色味を帯びた透明であり、また実施例2のものは無色透明であった。

【0025】実施例3~6

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-パーフルオロ(2-シアノ-3,7-ジオキサ-8-ノネン) [モル比72.1:25.5:2.4] 3元共重合体(3元共重合体B)100重量部に、パーフルオロオクタン酸アンモニウムを1重量部(実施例3~4)、1.5重量部(実施例5)または2重量部(実施例6)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空気中で次のような条件下で二次加硫を行った。

#### 実施例3 実施例4~6

90℃で4時間	90℃で4時間
204℃迄6時間かけて上昇	204℃迄6時間かけて上昇
204℃で18時間	204℃で18時間
270℃迄6時間かけて上昇	288迄6時間かけて上昇
270℃で18時間	288℃で18時間

【0026】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも鮮やかなコハク色をした透明であった。

#### 【0027】実施例7~8

前記3元共重合体B 100重量部に、パーフルオロ(5,8-ジメチル-4,7-ジオキサノナン酸)アンモニウム $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O} \cdot \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を1重量部(実施例7)または2重量部(実施例8)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空気中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

\*

表1

測定項目	実施例1	実施例2	実施例3
[常態物性]			
硬さ (JIS-A)	63	61	59
100%モジュラス(MPa)	2.5	2.6	2.5
引張強さ (MPa)	22.2	21.0	17.8
伸び (%)	270	270	280
[熱老化試験]			
硬さ (JIS-A)	63	62	60
100%モジュラス(MPa)	2.6	2.5	2.2
引張強さ (MPa)	21.3	17.0	16.2
伸び (%)	259	250	270
[圧縮永久歪]			
150℃、70時間 (%)	36	34	39
200℃、70時間 (%)	37	40	49
[耐溶剤性]			
140℃のヘキサメチレンジアミン(%)		+23.4	+13.8
200℃のスチーム (%)		+0.9	+1.4
80℃のメチルエチルケトン (%)			+4.5
65℃のメタノール (%)			+0.9
80℃の酢酸エチル (%)			+5.5
80℃の30%水酸化ナトリウム (%)			+0.1
80℃の60%硝酸 (%)			+0.7

【0034】また、実施例4~8および参考例1~2で得られた加硫物については、圧縮永久歪および耐溶剤性

\*【0028】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも無色透明であった。

#### 【0029】参考例1~2

前記3元共重合体100重量部に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを0.5重量部(参考例1)または1重量部(参考例2)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空気中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

10 【0030】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも茶褐色で不透明なものであった。

【0031】実施例1~3で得られた加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

常態物性: DIN 53505による硬さ

DIN 53504による引張試験

(100%モジュラス、引張強さ、伸び)

熱老化試験: 200℃、70時間の空気中でのエージング後の常態物性

圧縮永久歪: ASTM Method-B/P-24 0リング

20 耐溶剤性: 所定温度の各種溶剤中に70時間浸漬した後の体積膨張率

【0032】測定結果は、次の表1に示される。

【0033】

の測定が行われた。測定結果は、次の表2に示される。

【0035】

表 2

例	圧縮永久歪 (%)		耐溶剤性 (%)	
	150°C, 70hrs	200°C, 70hrs	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> (140°C)	スチ-ム (200°C)
実施例 4	52	55	+21.6	+0.3
" 5	30	33	+23.6	+1.6
" 6	17	20	+17.3	-0.1
" 7	66	66	+22.7	+1.4
" 8	25	27	+22.9	+0.7
参考例 1	26	21	+28.6	+0.5
" 2	14	14	+39.4	+0.8

## 【0036】実施例 9～10

前記3元共重合体 A 100重量部に、リン酸三アンモニウム 1 重量部(実施例 9)または安息香酸アンモニウム 1 重量部(実施例 10)を添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例 2 と同様の条件下で二次加硫を行った。

## 【0037】実施例 11～14

前記3元共重合体 B 100重量部に、炭酸アンモニウム 1 重量部(実施例 11)、リン酸三アンモニウム 1 重量部

\*(実施例 12)、アジピン酸ジアンモニウム 1 重量部(実施例 13)または安息香酸アンモニウム 1 重量部(実施例 14)を添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例 2 と同様の条件下で二次加硫を行った。

【0038】以上の実施例 9～14 で得られた加硫物について、成形品の外観、圧縮永久歪の測定および耐溶剤性試験が行われ、次の表 3 に示されるような結果を得た。

## 【0039】

表 3

実施例	成形品の外観	圧縮永久歪 (%)		耐溶剤性 (%)	
		150°C, 70hrs	200°C, 70hrs	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> (140°C)	スチ-ム (200°C)
9	茶褐色	80	78	20.1	4.8
10	淡黄色・透明	52	47	33.5	3.6
11	無色・透明	75	74	13.5	4.6
12	茶褐色	10	12	23.4	20.9
13	褐色	27	28	11.0	1.6
14	コハク色・透明	46	54	15.9	1.1

## 【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 1 月 31 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0029】参考例 1～2

前記3元共重合体 B 100重量部に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを 0.5 重量部(参考例 1)または 1 重量部(参考例 2)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例 2 と同様の条件下で二次加硫を行った。